

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000198866  
PUBLICATION DATE : 18-07-00

APPLICATION DATE : 06-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11000942

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : TAJIMA HIROSHI;

INT.CL. : C08J 9/00 B01D 71/26 B29C 67/20 B32B 27/32 C08J 5/18 C08J 9/28 C08K 13/04  
C08L 23/00 H01M 2/16 // B29K 23:00

TITLE : FLUID-PENETRABLE FINELY POROUS FILM AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluid-penetrable finely porous film whose performance can be controlled for each target and which has a high performance, a reduced thickness and excellent productivity, by stretching a specific composition containing an  $\alpha$ -olefin-carbon monoxide copolymer.

SOLUTION: This fluid-penetrable fine porous film comprises at least one thermoplastic resin layer consisting mainly of (A) an  $\alpha$ -olefin-carbon monoxide copolymer resin and having a crystal melting point of 140-250°C, and has a porosity of 30-80%, an air permeability of 5-2,000 sec/100 cc and a 10% contraction temperature of  $\geq 100^\circ\text{C}$ . The film is obtained by extruding a composition consisting mainly of the component A and/or (B) a polyolefin resin having a crystal melting point of 80-240°C and 85-10 pts.vol. of (C) an inactive extractable organic liquid having a viscosity of  $\leq 1,000$  cPs at 200°C through a die, quenching and solidifying the extruded film with a heat-conductive medium, stretching the film at least in one direction in a surface-stretching ratio of 2-50 times under a specific temperature condition, and then extracting the component C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(C) WPI / DERWENT

XP-002381989

AN - 2000-649421 [63]

AP - JP19990000942 19990106

CPY - ASAH

DC - A17 A25 A85 A87 A88 A96 A97 D22 L03 P73 X12 X16

FS - CPI;GMP;EPI

IC - B01D71/26 ; B29C67/20 ; B29K23/00 ; B29K105/04 ; B29L7/00 ; B29L9/00 ;

B29L31/14 ; B29L31/34 ; B32B27/32 ; C08J5/18 ; C08J9/00 ; C08J9/28 ;

C08K13/04 ; C08L23/00 ; H01M2/16

MC - A04-A05 A04-G01E A12-E06B A12-H04 A12-R06 A12-R07 A12-V03A A12-W07F  
D09-C L03-E01A

- X12-E02B X16-F02

PA - (ASAH) ASAHI KASEI KOGYO KK

PN - JP2000198866 A 20000718 DW200063 C08J9/00 018pp

PR - JP19990000942 19990106

XA - C2000-196558

XIC - B01D-071/26 ; B29C-067/20 ; B29K-023/00 ; B29K-105/04 ; B29L-007/00 ;

B29L-009/00 ; B29L-031/14 ; B29L-031/34 ; B32B-027/32 ; C08J-005/18 ;

C08J-009/00 ; C08J-009/28 ; C08K-013/04 ; C08L-023/00 ; H01M-002/16

XP - N2000-481520

AB - JP2000198866 NOVELTY - Vapor permeable microporous film with porosity of 30 - 80 %, permeability of 5 - 2000 sec/100 cc and 10 % shrinking temperature of at least 100 deg. C, and made of thermoplastic resin mainly containing copolymer of alpha-olefin and carbon monoxide with crystal melting temperature of 40 - 250 deg. C.

- DETAILED DESCRIPTION - Vapor permeable microporous film comprises at least one layer of (A) thermoplastic resin mainly containing copolymer of alpha-olefin and carbon monoxide with crystal melting temperature of 40 - 250 deg. C and having porosity of 30 - 80 %, gas permeability of 5 - 2000 sec/100 cc and 10 % shrinking temperature of at least 100 deg. C. AN INDEPENDENT CLAIM is also included for production of vapor permeable microporous film comprising extruding a composition comprising 15 - 90 volume parts of (A) and 85 - 10 volume parts of (C) extractable organic liquid with viscosity at 200 deg. C of up to 1,000 cPs through a die to form precursor layer, quenching it by thermoconducting medium, drawing it at least in one direction at area drawing ratio of 2 - 50 fold at a temperature of up to a temperature of Vicat softening temperature of (A) plus 50 deg. C and higher than 15 deg. C and also lower than crystal melting temperature of (A) and preferably extracting (C) after or before the drawing.

- USE - The film is useful as battery separator, filtering membrane, wallpaper, sanitary goods, insulating film and printing medium, etc.

- ADVANTAGE - The method provides film with heat resistance, high strength, thin thickness at high production efficiency.

- (Dwg. 0/0)

IW - PRODUCE PERMEABLE MICROPOROUS FILM USEFUL BATTERY SEPARATE SEPARATE

MEMBRANE WALLPAPER SANITARY GOODS INSULATE FILM PRINT MEDIUM

IKW - PRODUCE PERMEABLE MICROPOROUS FILM USEFUL BATTERY SEPARATE SEPARATE

MEMBRANE WALLPAPER SANITARY GOODS INSULATE FILM PRINT MEDIUM

NC - 001

OPD - 1999-01-06

ORD - 2000-07-18

PAW - (ASAH) ASAHI KASEI KOGYO KK

TI - Production of vapor permeable microporous film useful as battery separator, separation membrane, wallpaper, sanitary goods, insulating film and printing medium

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198866

(P2000-198866A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/26		B 0 1 D 71/26	4 F 0 7 1
B 2 9 C 67/20		B 2 9 C 67/20	B 4 F 0 7 4
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-942

(22) 出願日 平成11年1月6日 (1999.1.6)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 田島 洋

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100075498

弁理士 野崎 鎮也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 通流体性微多孔フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性があり、高強度で高性能な上、薄膜化と生産性に優れた電池用セパレーターや分離膜等多くの用途に有用な通流体性微多孔フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 結晶融点が140～250℃の特定の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体を含む特定の組成物を延伸し、微多孔化せしめて通流体性構造を付与した、多孔度が30～80(%)で、透気度が5～2000(sec/100cc)であって、10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体性微多孔フィルム及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(A)からなり、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体性微多孔フィルム。

【請求項2】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(A)層と、結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(B)層の少なくとも2層からなる、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体性微多孔フィルム。

【請求項3】 表層を含む少なくとも2層の、結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)層と、結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(B)の内層を含む少なくとも1層とよりなる少なくとも3層状の微多孔フィルムからなり、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体性微多孔フィルム。

【請求項4】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素の共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)15～90体積部と、抽出可能であって、200℃での粘度が1000CPS以下であり、且つ不活性な有機液状物質(C)85～10体積部を主成分とする組成物よりなる微多孔形成前駆層をダイにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ該前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、その前後に上記物質(C)を抽出することにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流体性微多孔フィルムの製造方法。

【請求項5】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)、及び結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(B)15～90体積部と、抽出可能であって、200℃での粘度が1000CPS以下であり、且つ不活性な有機液状物質(C)85～10体積部を主成分とする組成物よりなる少なくとも1層の微多孔形成前駆層とを、多層ダイにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構

成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、その前後に上記物質(C)を抽出することにより得られる、少なくとも2層状の耐熱性の通流体性微多孔フィルムの製造方法。

【請求項6】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素の共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)99～50体積部と、下記のD1～D4から選ばれる少なくとも1種の延伸開口性物質(D)1～50体積部を含む組成物

D1: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、且つ弾性率が該樹脂(A)の120%以上である熱可塑性樹脂が1～50体積部、

D2: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、且つ弾性率が該樹脂(A)の120%未満で、且つ結晶化度が40%以上の、熱可塑性樹脂

(A)とは、異なる熱可塑性樹脂が1～50体積部、

D3: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以上で、押し出し加工温度で少なくとも液状である有機化合物が0.5～10体積部、

D4: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、押し出し加工温度で少なくとも液状である有機化合物が1～20体積部、

D5: 平均粒子径が10 $\mu$ m以下の、有機系又は無機系より選択される少なくとも1種の充填材が1～10体積部、

よりなる微多孔形成前駆層をダイにより押し出し、伝熱媒体によって、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、上記前駆層に微多孔を形成させることにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流体性微多孔フィルムの製造方法。

【請求項7】 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)及び結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とした熱可塑性樹脂(B)99～50体積部と請求項6記載の延伸開口性物質(D)1～50体積部を含む組成物からなる、少なくとも1層の微多孔形成前駆層を、多層ダイにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸して、上記前駆層に微多孔を形成させることにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流体性

微多孔フィルムの製造方法。

【請求項8】 結晶融点が $140\sim 250^{\circ}\text{C}$ の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)及び又は結晶融点が $80\sim 240^{\circ}\text{C}$ のポリオレフィン系樹脂を主成分とした熱可塑性樹脂(B)よりなる微多孔形成前駆層と、更に少なくとも1層の、該前駆層をなす樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする非通流体性樹脂組成物よりなる補助層(S)とを、同時に多層ダイにより共押し出し、伝熱媒体により直接又は間接的に急冷固化させて、次いで $15^{\circ}\text{C}$ 以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に $50^{\circ}\text{C}$ を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、次いで該補助層を剥離除去することにより、微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流体性の微多孔フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性の通流体性微多孔フィルム及びその製造方法に関する。本発明の微多孔フィルムは、各種の円筒型電池、角形電池、薄型電池、ボタン型電池、薄型ポリマー電池等の電池材料又はキャパシター、電解コンデンサー等に使用されるセパレータ、精密ろ過膜(中空糸状も含む)等の分離膜、建築用結露防止用通気性フィルム素材、透湿性壁紙用素材、非透水で透湿気性の衣料品、おむつや生理用品等の非透水で透湿通気性の衛生用品用フィルム、通気性で細菌やゴミ等の通過を阻止する包装用フィルム、白化度の高い光反射フィルム、断熱・緩衝性材料、印刷用紙材料等に用いられる。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン(PO)系樹脂である結晶性高密度ポリエチレン(HDPE)や結晶性ポリプロピレン(PP)の微多孔体であって、厚みが $25\sim 100\mu$ 程度あり、厚さ方向に貫通する $0.01\mu$ から $5\mu$ 程度の連通孔を有する微多孔フィルムは公知である。

【0003】これらのフィルムは一般に透気度(秒、 $100\text{cc}$ )が $10\sim 1000$ 程度の気体透過性と耐透水性を有しており、そのような性能が要求される数多くの用途に使用されてきた。例えば電解液中でイオン透過性であるため電極間の絶縁用隔膜として電池等の用途にも使用されている。

【0004】従来、このような多孔質フィルムの製造方法としては、例えば、(1)高結晶性のHDPEを多量の可塑剤(体積的に $45\sim 80\text{vol}\%$ もの)に加熱溶解させゲル状とし、次にフィルム乃至シート状に押し出し、冷却させ、該樹脂を固化結晶化させ、可塑剤と相分離させた後、該可塑剤を溶媒で抽出して、微孔核を形成させ、次いで延伸により該微孔を成長拡大させて製造す

る方法、

【0005】(2)結晶性樹脂を溶解しシート状に押し出し加工する時に、縦(流れ)方向に流動配向(有る程度分子を流れ方向に揃える)させ、次の工程でアニールして結晶を成長させ、その界面を明確にし、さらに1軸(縦)方向に冷間延伸させて結晶界面に微孔を形成し、次いで熱間延伸させて大きく成長させる方法(例えば、特公昭55-32531号参照)、

【0006】(3)可溶性のフィラーを添加しフィルムに成膜し、その後フィラーを溶出させて微多孔化する方法(例えば、特開昭58-29839号参照)、(4)フィラーを添加した組成物をダイスから直接インフレーションし、微多孔化する方法(例えば、特開平2-276834号参照)等が知られている。

【0007】これらの微多孔フィルムは、前述した通り多くの分野で使用されているが、例えば分離膜や電池用セパレータの分野では、使用前の滅菌や、又は使用中における経時変化等の特性劣化防止の為、耐熱性、耐溶媒性、寸法安定性等に優れたものが要求されており、加えて、高性能化、高強度化、薄膜化、コストダウン等も要求されている。

【0008】又、最近注目されている新型2次電池、特にリチウム2次電池の隔膜の場合には、耐熱層と比較的低温で溶解する層を組み合わせた、いわゆる低温ヒューズ(抵抗増大で電流遮断)性で且つ高温ショート(高温域まで、隔膜がメルトダウンしなく、両電極がショートし電池が破裂ないし、発火するのを防ぐ効果)性を付与せしめた安全性の高い、高強度で薄い多層系の隔膜が望まれている。そして、電気自動車等への用途が拡大して行くと、ますます上記の安全性は必要となってくると思われる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】これらの要求特性を備えた微多孔フィルムを提供しようとして、従来は、耐熱性のあるPPと、比較的耐熱性の低いHDPEを、別々にそれぞれの最適条件で、熱処理し、1軸(縦)延伸をして多孔化した後、耐熱性のあるPP層を組み合わせ、加熱プレスしてラミネートし、多層化する方法が用いられてきた。しかし、これらの方法では、工程が多く、制御が困難で、品質、生産性も良くない上、性能的にも不十分(例えば、引き裂き強度バランスが極度に悪いものが多い)であった。

【0010】又従来の多量の充填剤を含ませる方法では、強度、孔特性その他を犠牲にして、連通開口特性を付与せしめていたが、上記の要求特性を満たすことは難しかった。

【0011】さらに、乾式法(抽出無し)の代表的方法である前述(2)の方法である、密度が $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度ポリエチレン(HDPE)をドローダウン比(以下DDRという)20~200の高倍率比

で、不安定な状態で押出し、次いで冷却して原反を作製した後、これを該HDPEの結晶融点より10～25℃の低い温度領域で、長時間(30秒間～1時間もの連続プロセスにとって影響の大きな)アニール処理をし、結晶を大きなサイズに成長させ、次に-20～50℃の低温で且つ比較的低速度で差動ロール間で一軸(縦方向)に引っ張り、冷間延伸し、続いて、該HDPEの結晶融点より10℃～25℃の低い温度で、且つより遅い速度で、一軸熱延伸し、HDPEからなる微多孔フィルムを得る方法が知られていた(特開昭62-121737号)。

【0012】そして、PP樹脂でも同様な方法が知られていた(特公昭46-40119)。しかし、これらの方法では延伸速度が遅く、効率がよくない上、気孔率を高めるために延伸倍率を縦(流れ)方向に開示された範囲以上に上げるとスプレットヤーンのような糸状になってしまう、又ヨコ方向に延伸し強度を向上させようとすると、延伸中に前駆体が裂けたり、ネッキング現象等が生じて均一な微多孔フィルムが得られないという問題があった。

【0013】一方、熱可塑性樹脂が充填剤を含む前述(4)の方法は、熱可塑性樹脂90～35体積%と充填剤10～65体積%とを混合し、押出してDDRが10を超えない範囲で直接ダイスよりインフレーションするか、シート状に成形し、少なくとも一方向に1.5～6倍に延伸して微多孔フィルムにする方法が一般的にとられるが、この方法でも充填剤が多量に含まれるため、脆かったり、脱粒するという問題があった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決するために、より幅広い種類の樹脂を原料として選択でき、目的ごとに性能を制御できる上に、高性能で、より薄膜化した通流体的微多孔フィルムを効率よく生産する方法について研究を重ねた。

【0015】その結果、製造に特別な補助層を用い、好ましくはサーキュラー法で、単独層では低温、高倍率の延伸条件(特に同時2軸延伸)が不可能に近い領域で、しかも通常単層では均一延伸が困難な樹脂でも、延伸が可能で、目的の高強度化、薄膜化、均一化の全てを満たし、機能層が、2層以上の層構成を有する多層状の機能性フィルムを効率良く得られる画期的な本発明の方法に到達した。

【0016】すなわち、本発明は、

(1) 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(A)からなり、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有した通流体的微多孔フィルムであり、

【0017】(2) 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -

オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(A)層と、結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする少なくとも1層の熱可塑性樹脂(B)層の少なくとも2層からなる、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体的微多孔フィルムであり、且つ

【0018】(3) 表層を含む少なくとも2層の、結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)層と、結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(B)の内層を含む少なくとも1層とよりなる少なくとも3層状の微多孔フィルムからなり、多孔度が30～80%であり、透気度が5～2000sec/100ccであり、且つ10%収縮温度が100℃以上の耐熱性を有する通流体的微多孔フィルムを提供するものであり、そして、それを得るための

【0019】(4) 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素の共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)15～90体積部と、抽出可能であって、200℃での粘度が1000CPS以下であり、且つ不活性な有機液状物質(C)85～10体積部を主成分とする組成物よりなる微多孔形成前駆層をダイスにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ該前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、その前後に上記物質(C)を抽出することにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流体的微多孔フィルムの製造方法、又

【0020】(5) 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)、及び結晶融点が80～240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(B)15～90体積部と、抽出可能であって、200℃での粘度が1000CPS以下であり、且つ不活性な有機液状物質(C)85～10体積部を主成分とする組成物よりなる少なくとも1層の微多孔形成前駆層とを、多層ダイスにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のビカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、その前後に上記物質(C)を抽出することにより得られる、少なくとも2層状の耐熱性の通流体的微多孔フィルムの製造方法、又

【0021】(6) 結晶融点が140～250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素の共重合体樹脂を主成分とする

熱可塑性樹脂(A) 99~50体積部と、下記のD1~D4から選ばれる少なくとも1種の延伸開口性物質

(D) 1~50体積部を含む組成物

D1: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、且つ弾性率が該樹脂(A)の120%以上である熱可塑性樹脂が1~50体積部、

D2: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、且つ弾性率が該樹脂(A)の120%未満で、且つ結晶化度が40%以上の、熱可塑性樹脂

(A)とは、異なる熱可塑性樹脂が1~50体積部、

D3: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以上で、押し出し加工温度で少なくとも液状である有機化合物が0.5~10体積部、

D4: 基材となる該樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以内で、押し出し加工温度で少なくとも液状である有機化合物が1~20体積部、

D5: 平均粒子径が10 $\mu$ m以下の、有機系又は無機系より選択される少なくとも1種の充填材が1~10体積部、

よりなる微多孔形成前駆層をダイにより押し出し、伝熱媒体によって、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂

(A)のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、上記前駆層に微多孔を形成させることにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流性微多孔フィルムの製造方法、又

【0022】(7) 結晶融点が140~250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)及び結晶融点が80~240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とした熱可塑性樹脂

(B) 99~50体積部と前記(6)記載の延伸開口性物質(D) 1~50体積部を含む組成物からなる、少なくとも1層の微多孔形成前駆層を、多層ダイにより押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させ、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸して、上記前駆層に微多孔を形成させることにより微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流性微多孔フィルムの製造方法、さらに

【0023】(8) 結晶融点が140~250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂(A)及び又は結晶融点が80~240℃のポリオレフィン系樹脂を主成分とした熱可塑性樹脂

(B)よりなる微多孔形成前駆層と、更に少なくとも1層の、該前駆層をなす樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする非通流性樹脂組成物よりなる補助層(S)

とき、同時に多層ダイにより共押し出し、伝熱媒体により直接又は間接的に急冷固化させて、次いで15℃以上で且つ上記前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸し、次いで該補助層を剥離除去することにより、微多孔フィルムを得ることを特徴とする耐熱性の通流性微多孔フィルムの製造方法を提供するものである。

【0024】以下本発明を詳細に説明する。本発明のフィルムでは、用いる熱可塑性樹脂(A)は少なくとも1層の連続相をなしており、且つ耐熱性の通流性微多孔フィルムを形成している機能層(MAと略す)の主体をなしている。そして、該樹脂は結晶融点が140~250℃の $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合体樹脂からなっている。具体的にはエチレン、プロピレン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の炭素数C2~C12程度のそれぞれ異性体を含むオレフィン類から少なくとも1種選ばれた $\alpha$ -オレフィンと、一酸化炭素とを共重合したものであり、一酸化炭素の含量(モル%)が10~50モル%、好ましくは20~50モル%、より好ましくは30~50モル%のものである。

【0025】又より好ましいのは、エチレン主体にプロピレンを加えたものと一酸化炭素とを共重合したもの、及びエチレン主体にオクテン-1を加えたものとを同じく共重合したもの等があげられる。上記 $\alpha$ -オレフィンと一酸化炭素との共重合の態様は、ランダム状、該ランダム部分を分子鎖の中に自由なブロック部分として有する構造のもの、又はこれらが異なった $\alpha$ -オレフィンからなるもの、もしくは両者の混在しているもの、又は分子鎖の中に該一酸化炭素のランダム共重合部分の共重合密度が順次異なる傾斜状態(いわゆるテーパー状)を有する部分を持つたもの等をとることができる。

【0026】これら共重合体の結晶融点(DSC法による主ピーク)は140~250℃、好ましくは150~250℃、より好ましくは160~240℃であり、シングルピーク、ダブルピーク、その他多重ピークを有するものを含んでいる。なお、本発明においては複数のピークを有する樹脂もしくは混合樹脂の場合、表す代表値としての融点は、全体のピーク面積(又は同高さ)の30%以上を占める高温側のピークで表現することとする。又ピーク高さ、温度位置とも近接して上記の判断がつかない場合は平均値で表すこととする。

【0027】重量平均分子量(Mw)は、通常10,000~500,000であり、好ましくは、20,000~300,000である。次に、上記の機能層(MA)と共押し出しして組み合わせ全体として高機能な相乗効果(例えば、上記MA層より低温領域で微孔を閉塞し、通流性を遮断する等)を発揮せしめるため追加される機能層(MB)は、結晶融点が80~240℃のポ

リオレフィン系樹脂(B)であり、例えば少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる重合体又は $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体である。

【0028】必要により、 $\alpha$ -オレフィン以外の共重合成分として、酢酸ビニル、アクリル酸及び同誘導体、芳香族系のスチレン及び同誘導体又は同重合体でこれらの芳香族環の少なくとも1部を水添した構造を有するもの、その他にシクロヘキサン(含不飽和部)環、シクロペンタジエン環、ジシクロペンタジエン環、ノルボネン環等を有する単量体を共重合しこれらを水添した構造を有するもの、或いはこれらの混合物を用いることもできる。

【0029】これらの例としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、4-メチルペンテン-1系樹脂、及びこれらの混合組成物等がある。

【0030】前記の樹脂層(MA)と樹脂層(MB)とを組み合わせる時、その樹脂(B)と、樹脂(A)の結晶融点差は、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上、更に好ましくは40℃以上必要である。又樹脂(B)の結晶融点が樹脂(A)より低い方が好ましい。

【0031】次に本発明の通流体性微多孔体フィルムの特性について説明する。

(1) 前記の樹脂(A)単位からなる通流体性微多孔体フィルムの特性としては、まず多孔度が30~80%、好ましくは40~70%である。多孔度が上記の下限以下では実用上有効な、通流体性(透気度、電気抵抗等と関係する)の付与が難しく、上限以上では、フィルムの強度に問題を生じるので好ましくない。透気度は5~2000sec/100ccの範囲内であり、好ましくは10~1000sec/100cc、より好ましくは15~700sec/100ccである。

【0032】この下限以下ではフィルムの強度に問題が生じ、上限以上では電池の隔膜として使用する場合に、電気抵抗が高すぎ、充放電する時に問題を生じるので好ましくない。10%収縮温度は100℃以上であり、好ましくは110℃以上である。この下限以下では、使用時の寸法安定性に問題を生じ、特に2次電池等で充放電するとき、電解液を有し密着密閉され、且つ本発明のフィルムで包み込んだ状態にある電極が発熱し、さらにフィルムが収縮することによって、電極、活物質等が、極度に締め付けられ破損したり、電極の端部がむき出しになってショートするという危険がある。

【0033】(2) 本発明の好ましい形態の1つである、前記樹脂(A)と、前記樹脂(B)との、少なくとも2層からなる通流体性微多孔体の特性は、まず前述(1)の樹脂(A)単体層の場合と同じ特性を有した上で、更に(MA)層と(MB)層の、どちらかの層に利用する樹脂の結晶融点の差が、少なくとも20℃、好ましくは少なくとも30℃、より好ましくは少なくとも4

0℃のものである。又好ましくは、(MB)層を構成する樹脂(B)の融点が、樹脂(A)の融点より低い組合わせを選ぶ。

【0034】その理由は、融点の低い樹脂からなる機能層が、前述の2次電池に使用した場合、何らかの理由で、過充電、活物質での短絡、充電中のデンドライト状結晶発生による電極の短絡、暴走反応、さらに機械的変形・破壊現象等が発生し、発熱して電池が爆発・発火する場合、その融点の高い樹脂の層が溶融して流れ、結果として電極板が短絡することなく(時間的にそれ以前に)、低融点側の樹脂層の連通孔が閉塞し電気抵抗を短時間の内に電流が流れない程度に上昇させ、電極間の電流を遮断、絶縁して上記の爆発・発火を防ぎ、安全性を確保することができるからである。

【0035】(3) 又、より好ましい形態である、前記の樹脂(A)よりなる表層を含む少なくとも2層の機能層(MA)と、前記の樹脂(B)よりなる少なくとも1層の内層をなす機能層(MB)とからなる、少なくとも3層のフィルムの特性は、上述の場合の特性と同じものに加えて、表層の機能層(MA)に、樹脂(A)の結晶融点の高い方を利用し、内層に樹脂(B)の結晶融点の低い方を利用することによって得られる特性が加わる。

【0036】特に、電池の隔膜に利用する場合、熱的容量の大きな両電極表面に接触する側に、より高融点の樹脂を有する機能層を配し、内部に、低融点の樹脂を有する層を配することによって、より好ましい効果が得られた。

【0037】すなわち、ボラスで凹凸のある両電極面側に低融点層を配することにより、高温になった時、それらが流動し電極の凹凸の対応して電極に潜り込みやすくなり、局部的に高圧力が生じ膜が破損したり、隔膜全体が薄くなって短絡し易くなる上、電流遮断性能が低下し易く、且つ隔膜の内部の低融点の機能層が両側から押さえられている為、縦、横の寸法変化(収縮)よりも、該低融点層のフィルム厚み方向がより有効に収縮及び圧密化閉塞して、全体としてより有効に、敏感に抵抗が上昇し、電流遮断層として優れた効果を発揮するからである。

【0038】又耐熱層の溶融短絡による短絡温度も均一になり、より高温側にシフトすることも判明した。ここで「閉塞-短絡」温度差としては好ましく30℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃以上である。その下限は、使用している電池構成物質により多少異なるが、電池としての昇温安全性より出来るだけ低い方がよく、約80~140℃である。

【0039】フィルムの耐熱寸法安定性も、低融点でより低温で収縮し易い層を有するにもかかわらず、例えば該低融点層の全層に対する厚み比率が70%でも表層の収縮特性に近い特性を保ち、さらに本発明で言う耐熱性の有る寸法安定性が、2軸延伸のフィルム(縦1軸延伸



のフィルムでは、延伸方向、つまり流れ方向の縦に両電極と隔膜を重ね、巻物状に仕上げる関係で、横方向には収縮しない特徴がある）であるにもかかわらず発揮できることが判明した。この通流体性微多孔体の通流体性を発揮する連通開口径は、0.01~10 $\mu$ mであり、好ましくは0.02~5 $\mu$ mである。

【0040】次に、本発明のフィルムの製造方法について説明する。本発明のフィルムを得る一つの方法は、前述の基材となる熱可塑性樹脂(A)、及び又は追加する熱可塑性樹脂(B)と、抽出可能であって200℃での粘度が1000CPS以下であり、且つ不活性な有機液状物質(C)85~10体積部を主成分とする微多孔形成前駆層用組成物をダイ(場合により多層ダイ)により押し出し、伝熱媒体により、直接又は間接的に急冷固化させて、次いで15℃以上で且つ該前駆層を構成する熱可塑性樹脂(A)のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下であって、且つ該樹脂の結晶融点以下の温度条件で、少なくとも1方向に面積延伸倍率で、2倍以上50倍以下に延伸した後、上記物質(C)を抽出することにより微多孔フィルムを製造する方法である。

【0041】この通流体性微多孔フィルム本体となる基材樹脂に関しては、前述した通りであり、製造するときには該基材樹脂にあらかじめ混合する不活性な液状物質(C)は、前記M層(又は好ましい場合に選ばれるS層)を溶融押し出す温度で少なくとも液状(例えば、200℃で1000ポイズ以下:B型粘度計で測定)であり、平均分子量5000以下、好ましくは同分子量3000以下の有機物(単分子体、オリゴマーや低分子量重合体も含むものとする)から選ばれた1種以上を用いる。

【0042】該(c)物質は、界面活性剤類、可塑剤類、溶剤類、滑材類、ワックス類、又は一般に相分離法により微多孔フィルムを製造するとき使用される公知のものから選んでよく、例えば、流動パラフィンやパラフィンワックスをはじめとするパラフィンオイル、ミネラルオイル(パラフィン系、飽和シクロナフテン系を含む)、液状ポリブテンや液状ポリブタジエンをはじめとする液状ゴム等の常温で液体である有機液状体、常温で固体であるパラフィンワックス、高級アルコール類、高級アルコールエステル、又は、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、トリフェニルホスフェートをはじめとする脂肪族、芳香族のジカルボン酸やリン酸等の各種エステル類等が挙げられ、これらは単一物でも混合物でもよい。

【0043】又これらの量及び種類を選ぶことによって該基材熱可塑性樹脂との相分離状態が変化し、その結果、微多孔フィルムの多孔度、孔構造、孔径等を変えることが出来る。本発明の(c)の添加量は、基材樹脂15~90体積部に対し、85~10体積部であり、好ま

しくは基材樹脂30~70体積部に対し70~30体積部である。

【0044】他に、製造時に追加される前駆層樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする非通流体性樹脂組成物(同時に延伸しても通流体性とならないもの)よりなる補助層(S)とを、同時に多層ダイにより共押し出し、次いで該(S)層を剥離除去した後、不活性な液状物質(C)を抽出することにより微多孔フィルムの前駆体を得て、次に延伸(1軸、又は好ましくは2軸)して、目的の通流体性微多孔フィルムを得るか、又は、好ましくは、該(S)層を同時に押し出し、次に同時に延伸(同上)した後、該補助層を剥離除去し、不活性な液状物質(C)を抽出することにより、微多孔フィルムを得る方法がある。

【0045】さらに、好ましい他の製法について説明する。前記の熱可塑性樹脂(A)、又は追加して使用前記の熱可塑性樹脂(B)と後記の延伸開口性物を含む微多孔形成前駆層(M層と表す。個別にはMA、MBの総称とする)と、さらに好ましくは、少なくとも1層の成膜性向上を主目的とする該M層に用いられる樹脂とは異なる前記又は後記の非通流体性熱可塑性樹脂よりなる補助層(S層)とを(同時)積層共押し出し、巾、流れ方向に均一な流動配向(含高倍率の)を与え、伝熱媒体により急冷固化させ、次に所定の範囲の温度、延伸倍率で少なくとも1方向に延伸し、微多孔を形成せしめて多層フィルムを得た後、該S層を剥離除去(場合により回収、リサイクル)することにより微多孔フィルムを得る方法がある。

【0046】この方法では、少なくとも1層の連続相を形成する熱可塑性樹脂を主成分として含む組成物よりなる微多孔形成前駆層(MA、及び又は追加のMB)と、さらに少なくとも1層の、該前駆層に用いられる樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を主成分とする非通流体性の補助層(S)とを多層ダイにより積層共押し出した[場合により該前駆層に適切な流動配向を加えた]後、伝熱媒体により直接又は間接的に該前駆層を急冷固化させて、15℃以上で且つ該前駆層を構成する組成物のピカット軟化点に50℃を加えた温度以下の温度条件で、得られた積層体を少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上30倍以下に延伸することにより該前駆層に微多孔が形成された多層フィルムを得、次いで該補助層(S)を剥離除去することにより通流体性微多孔フィルムを得ている。

【0047】この方法により、M層単独では従来不可能だった、均一で高度な流動配向を付与することができ、従来法の欠点であった延伸工程中に不均一になり裂けてしまったり、厚み方向で孔形状及び特性が異なったり、幅方向で均一性に欠けたりといった問題が解決された。しかも、条件的により厳しいバブル法での延伸(特に、縦・横同時方向により低温で高倍率の高度な延伸配向を加える場合や極薄肉例えば、2~5 $\mu$ m程度の目的フィ

ルムを得る場合等には従来は上記理由でのバンクや不均一化の問題が有り、更にバブル内の空気が抜けて封入できず、延伸が継続して出来ない等の問題があった)ができないため、従来達成することができなかった樹脂組成・延伸条件でも、高性能の微多孔フィルムを効率よく生産することができるようになった。

【0048】本発明において、M層は、少なくとも1層の連続相を形成する通流体性微多孔体を形成する前記の熱可塑性樹脂(A)、及び又は、追加の熱可塑性樹脂(B)を主成分とする組成物の層からなる。このような熱可塑性樹脂(A)、(B)としては、延伸配向により強度を付与し、安定な孔を形成するという観点から、比較的硬質な樹脂として前記のフィルムと同じものが選択される。

【0049】最終的に得られる本発明の微多孔フィルムの孔径を決定する、熱可塑性樹脂(A)及び又は(B)に分散相となる異種類の延伸開口せい物質を混合し、その樹脂中での分散状態を制御するため、連続相となる熱可塑性樹脂(AないしB)の使用量を、99~55体積%、好ましくは98~60体積%、更に好ましくは97~70体積%にする。又分散相を形成し、本発明の加工条件下での延伸開口性物質(D)となる以下の(D1)~(D5)から選択される少なくとも1種の物質(D)を1~45体積%、好ましくは2~40体積%、さらに好ましくは3~30体積%使用する。この(D)の量が、上記下限以下では有効な延伸開口作用を発揮出来なく、又上記上限以上では、基材の特性を、変性(強度低下、開口の不均一化、等)してしまうので好ましくない。

【0050】(D1)~(D5)としては特性、作用効果上から下記のものを用いられる。

D1: 該熱可塑性樹脂(A)との溶解度パラメータ(以下SP値: 秋山三郎郎による、ポリマーブレンド 125頁~(1981年 シーエムシー刊)に記載されている方法や、Smallによる Journal of Applied Chemistry 第3巻 71頁~(1953年)の方法により計算。なお、この方法により計算できない場合は、ポリマーの各種溶媒(SP値の判明した)への溶解性により推定)の差が3以内で、曲げ弾性率(本発明ではASTMD 790による曲げ弾性率を指す)が熱可塑性樹脂(A)の140%以上である熱可塑性樹脂。

【0051】D2: 熱可塑性樹脂(A)とのSP値の差が3以内で、弾性率が熱可塑性樹脂(A)の140%未満でかつ結晶化度が40%以上の熱可塑性樹脂(A)とは異なる熱可塑性樹脂。

D3: 基材となる樹脂(A)との溶解度パラメータの差が3以上で、押し出し加工温度で少なくとも液状である有機化合物。

D4: 熱可塑性樹脂(A)とのSP値の差が3以内でかつ

つM層を熔融押出しする温度で液状である有機物。

D5: 平均粒子径が10 $\mu$ m以下である有機系または無機系の充填剤。

【0052】好ましくは、これらの(D)を2種以上組み合わせ使用して使用する。これらの延伸開口性物質(D)は基本的に、基材をなす熱可塑性樹脂A及び又はBと、少なくとも該樹脂の軟化点(ビカツト軟化点)、又は結晶融点以下では、前述の混合比率で完全相溶(分子分散状に)しないものが選ばれる。好ましくは制御された形状に均一に微分散し、経時的に安定なものが好ましい。又成分(D)として開口性熱可塑性樹脂(D1)または(D2)の中から少なくとも1成分を選択することが基材の特性低下を少なくする上で好ましく、他の開口性物質をそれらに加えると相乗効果が期待できる場合がある。

【0053】開口性熱可塑性樹脂(D1)は、基材の熱可塑性樹脂(A)、(B)と適度な親和性を有し、熔融混練り分散により一定の粒径、形状に分散し、冷却固化後安定であり、かつ延伸条件にて該基材熱可塑性樹脂との界面を均一に剥離させるようにすることができるものであって、該基材より高い曲げ弾性率の樹脂であり、好ましくは基材より低分子のものである。

【0054】開口性熱可塑性樹脂(D2)は、基材の熱可塑性樹脂(A)、(B)と適度な親和性を有し、混練り分散延伸により一定の粒径、形状に分散し、冷却固化後安定であり、結晶性であって、基材との界面をより剥離し易くすることができるものである。

【0055】一方、基材の熱可塑性樹脂との適度な親和性がない、即ち、熱可塑性樹脂(D1)ないし熱可塑性樹脂(D2)と基材の熱可塑性樹脂とのSP値の差が3を超える場合、混練しても分散状態が一定にならず、結果として強度も低下し易く、均一な微多孔フィルムが得られない。また、SP値の差が3以内で、かつ該基材樹脂と比較して比較的軟質(該弾性率140%未満)で結晶性が低い場合は、以後の延伸工程で均一に開孔しない場合がある。

【0056】延伸開口性物質(D3)は基材樹脂とのSP値の差が3以上でかつM層(S層)を熔融押出しする温度で少なくとも液状(例えば、200℃で1000ポイズ以下: B型粘度計で測定)であり、一般に平均分子量5000以下、好ましくは同分子量3000以下の有機物(オリゴマーや低分子量重合体も含む)から一種選ばれたものである。

【0057】これらの例としては、極性の少ないシリコーン系オイル及びそれらの変性物、フッ素系オイル及びそれらの変性物等がある。又逆に極性の高い親水性の高いもの等も用いることができる。要するに選定した基材樹脂とSP値が離れたものであればよい。

【0058】延伸開口性物質(D4)は基材樹脂とのSP値の差が3以内で且つM層(S層)を熔融押出しする

温度で少なくとも液状(例えば、200℃で1000ポイズ以下:B型粘度計で測定)であり、一般に平均分子量5000以下、好ましくは同分子量3000以下の有機物(オリグマーや低分子量重合体も含むものとする)から選ばれたものである。

【0059】これらの例としては、界面活性剤類、可塑剤類、溶剤類、滑材類、ワックス類、又は一般に相分離法により微多孔フィルムを製造するときに使用されるものが挙げられる。例えば、公知のフタル酸ジオクチル(SP値8.7)、セバシン酸ジオクチル(SP値7.9)、フタル酸ジシクロヘキシル(SP値8.6)、トリフェニルホスフェート(SP値8.6)をはじめとする脂肪族/芳香族のジカルボン酸やリン酸のエステル類、流動パラフィンやパラフィンワックスをはじめとするパラフィンオイル、ミネラルオイル(パラフィン系、飽和シクロナフテン系を含む)、液状ポリブテンや液状ポリブタジエンをはじめとする液状ゴム等の常温で液体である有機液状体、常温で固体であるパラフィンワックス、高級アルコール、ロジン類、テルペン樹脂及びその水添物、石油樹脂及びその水添物等が挙げられる。これらを用いるときは得られる基材熱可塑性樹脂と開口性物質(D4)とのミクロな相分離状態が変化し、微多孔フィルムの孔径が変化する場合があるので選択して用いる。

【0060】また、該物質(D4)の各成分と基材をなす熱可塑性樹脂とのSP値の差は、開口性熱可塑性樹脂(D1)、(D2)の場合と同様、3以内であることが好ましく、この範囲を超えると混練を十分に行っても均一に分散せず、分離凝集し、結果として均一な微多孔フィルムが得られない場合がある。

【0061】延伸開口性物質(D5)は、粒子径(3次元投影法により測定された平均粒子径)が10 $\mu$ m以下である有機系または無機系の充填剤である。これらの充填剤(D5)としては、一般にゴムまたは樹脂に使用される有機系または無機系の充填剤が用いられる。

【0062】例えば有機系の充填剤としては、セルローズ系粉末、スチレン系、アクリル系、シリコーン系、シリコーン-アクリル系、その他の樹脂系架橋微粒子等が挙げられる。また、無機系の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ(含球状)、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、ガラス粉、ゼオライト、カーボン、活性炭微粒子、黒鉛系微粒子等が使用される。これらは、要求される最終孔径と延伸条件により単独または混合して適宜使用される。

【0063】又上記充填剤(D5)を用いる場合、熱可塑性樹脂(A)に対する充填剤の分散性を改良する目的で、公知の界面活性剤、可塑剤、滑剤、シリコーン系分散剤等の助剤を用いることができる。

【0064】なお、基材の熱可塑性樹脂に対して物質(D5)を複数用いてもかまわない。さらに、製造時の延伸性、得られる微多孔フィルムの引張強度、引裂強度や孔径分布等を向上させる目的で、全体に対し、好ましくは0.05~30体積%の範囲内で、結晶核剤、相溶化剤、軟質樹脂、エラストマー等の公知の改質材、添加剤、加工助剤等を用いても差し支えない。

【0065】本発明に用いられる基材となる該熱可塑性樹脂と、上記の添加剤からなる前駆層(M層)は、得られる微多孔フィルムの強度、耐熱性及び厚み方向の孔径分布等の性能要求により、機能層として少なくとも二層以上有し、各層が同種の場合は混合組成の量比が異なる組成、又は異種の樹脂組成物からなる層で構成されている異なる孔構造の微多孔状態を有する多層構造をとることも好ましい。

【0066】その複層の機能層(M層)の内訳は、機能層MAの基材樹脂(A)の内でも異なった共重合比、分子量のもの同士からなる多層であり、同様に必要により追加される機能層MBも基材樹脂(B)同士、又は両者(A、B)の混合したものである。

【0067】本発明で用いられる補助層(S層)を構成する熱可塑性樹脂(E)としては、M層の成膜性、延伸性等を向上するものであれば、特に限定されないが、後にM層とS層とが容易に剥離できるように、該S層に隣接するM層を構成する熱可塑性樹脂(A)との溶解度パラメータの差が0.3以上であることが好ましい。

【0068】具体的には、隣接するM層をなす樹脂の種類と同一でないものであって、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂のいずれかを主成分とするのが好ましい。このうちポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、アイオノマー系樹脂等を主体(50vol%以上)とするものが用いられる。

【0069】好ましくは、ポリブテン-1を主体とした結晶性樹脂、ポリブテン-1系樹脂に石油系樹脂を3~30重量%混合した組成物、及び又はこれにポリプロピレン系樹脂を全組成中の割合で5~90重量%混合した3元組成物、又はポリプロピレン系樹脂に石油系樹脂を5~30重量%混合した組成物、共重合ポリエステル系樹脂、或いは、次に示す(E1)、(E2)及び(E3)からなる樹脂組成物、(E1)及び(E2)からなる樹脂組成物、または(E2)及び(E3)からなる樹脂組成物より選択される混合組成物である。

【0070】成分(E1)成分(E1)としては、主として延伸性の観点から、硬質、軟質の中間程度の比較的低結晶性(DSC法により35~75%、好ましくは、40~70%の結晶性)の重合体が選ばれる。このような重合体としては、例えば、エチレン系共重合体グループの低密度ポリエチレン、好ましくは直鎖低密度ポ

リエチレン (LLDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE) 等の $\alpha$ -オレフィンが15モル%以下でかつVSPが80℃以上のエチレンとC3~C12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等及びメタロセン系を含むシングルサイト系触媒等の公知の新触媒で重合されるものが挙げられる。

【0071】これらグループの低密度ポリエチレンの内、好ましい例である直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) は、中圧法、低圧法、または場合によっては高圧法で得られたエチレンに、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数C3~C12の $\alpha$ -オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを10モル%以下、好ましくは1.5~9モル%程度共重合したものである。

【0072】これ等樹脂のMIは、延伸性、他に混合する成分との分散性、他層との層間乱れ防止の観点から、通常、0.2~1.5、好ましくは0.2~1.0である。また、これら樹脂のVSPは80℃以上、好ましくは、85℃以上である。好ましいモノマーの $\alpha$ -オレフィンの炭素数は、フィルム強度(補助層の延伸補助能力増強の為等)の観点からC5~C12である。

【0073】極性官能基を有するグループとしては、ビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキルエステル誘導体から選ばれる少なくとも1種の単量体とエチレンとの共重合体、エチレン99~82モル%とスチレン1~18モル%のエチレン-スチレン系共重合体、またはこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の重合体が挙げられる。

【0074】さらに、好ましくは、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン-メタアクリル酸メチル共重合体(EMMA)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(EMA)が挙げられる。また、これらには、エチレンと不飽和モノカルボン酸アルキルエステルのアルコール成分のアルキル基の炭素数がC2~C12のもの、好ましくはC2~C8のもの(例えば、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等)、または上記いずれかの少なくとも2種の単量体より選ばれる多元共重合体、或いは、これらの少なくとも一部がケン化されたカルボキシル基を有し、その少なくとも一部分がアイオノマー化された重合体(アイオノマー樹脂)も含まれる。

【0075】これら共重合体のエチレン以外の単量体の量は、好ましくは1.5~12モル%で、より好ましくは2~10モル%である。この量が1.5モル%以上の場合は、柔軟性、各強度特性等に優れてくる。また、この量が12モル%を超えると、押出し加工性、他成分との混合性等に劣ってきたり、表層(最外層)として使用した場合、面同士がブロッキングして取扱いに問題がで

てくる。

【0076】これら樹脂のMIは、通常、0.2~1.0で、好ましくは0.3~5である。MIが0.2未満では原料の混合性、押出し性に問題を生じ、また、MIが1.0を超えると多層押出時にM層との層間の乱れを引き起こしやすく、S層としての強度が不足する場合があります。例えば、延伸時に破れやすくなるため好ましくない。

【0077】成分(E2)成分(E2)はVSPが80℃以下の軟質、熱可塑性エラストマーであって、 $\alpha$ -オレフィン系エラストマー、すなわち、異なる $\alpha$ -オレフィン2種以上の共重合体(炭素数C3~C12)、或いはエチレンと炭素数C3~C12の $\alpha$ -オレフィン共重合体、ブチルゴム系エラストマー、スチレン-共役2重結合ジエン誘導体ブロック共重合エラストマー、該エラストマーの共役2重結合または環由来の部分の少なくとも1部を水素添加した共重合体、 $\alpha$ -オレフィンが20~80モル%とスチレン80~20モル%の共重合体(含、芳香族環の部分の少なくとも1部を水素添加したもの)、熱可塑性ポリウレタン等から選ばれる少なくとも1種の重合体が好ましい。又、これら樹脂のグラフト変性樹脂を用いてもよい。

【0078】これらの $\alpha$ -オレフィンエラストマー共重合体の密度は、0.860~0.905 g/cm<sup>3</sup>であり、好ましくは、0.865~0.900 g/cm<sup>3</sup>である。これらの $\alpha$ -オレフィンエラストマー共重合体のVSPは75℃以下が好ましく、より好ましくは、70℃以下、更に好ましくは、60℃以下である。これらの $\alpha$ -オレフィンエラストマー共重合体は、一般にゴム状の領域で実質的に非晶質のものから結晶化度30%程度以下のものを含むが、結晶化度は20%以下が好ましく、より好ましくは、15%以下、更に好ましくは、10%以下の低度の部分結晶性のものである。また、その結晶の融点は、DSC法(10℃/分の昇温スピード)による測定で、120℃以下のものが通常好ましく、より好ましくは、110℃以下、更に好ましくは、100℃以下である。

【0079】 $\alpha$ -オレフィンエラストマー共重合体の中で好ましいのは、エチレンとプロピレンまたはブテン-1、プロピレンと、ブテン-1または4-メチルペンテン-1または両者の混合物との共重合体で、例えば、シングルサイト系もしくはメタロセン系触媒等で重合したランダム及びブロック(共)重合体、又はバナジウム系化合物と有機アルミニウム化合物系の触媒で重合したランダム共重合体等である。そして、MI(ASTM法D1238のE条件に準じて測定:以後単にMIと言う)は0.1~1.0であり、好ましくは0.2~6である。

【0080】成分(E3)成分(E3)は、比較的硬質[成分(E1)、(E2)よりも硬質]で比較的結晶化度の高い成分よりなり、ポリプロピレン、(高分子

量)ポリブテン-1、高密度ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン-1、(以後それぞれ、IPP、PB-1、HDPE、PMTと略する)等の単独重合体、又は自由な共重合体が挙げられる、これらは、単体で使用する時はそれ自体で、混合して使用する場合は、成分(E3)全体としてのVSPが80℃以上、好ましくは90℃以上、より好ましくは100℃以上の比較的硬質の重合体よりなることが好ましい。

【0081】PPのメルトフローレート[ASTM D1238(L条件)で測定、以後MFRと略する]は通常0.1~30であり、好ましくは、0.5~20であり、より好ましくは、0.7~15である。MFRが上記未満では、加工時における混合性(均一性)等に問題が生じ、上記を超えて多量に用いる場合には、押出安定性に問題を生じる。

【0082】PB-1としてはブテン1の含有量が90モル%以上の結晶性で、他のモノマー(例えば、エチレン、プロピレン、C5以上のもの)との共重合体も含むことができる。MIは0.1~1.0程度のものが好ましく、水添飽和炭化水素樹脂を2~20重量%混合し用いてもかまわない。

【0083】また、IPPとPB-1のどちらか、又は両者の混合物に水添飽和炭化水素系樹脂(好ましくは、その構成単位の一成分に環状部分を少なくとも一部含む同樹脂)を混合した組成物を用いることが好ましい。なお、上記の他に適度の相溶性、分散性がある硬質のポリマーであれば用いることができる。

【0084】PMTとしては、メルトフローレート(MFR)(ASTM法D1238に準じて、260℃で荷重が5kgで測定された値)が1~200程度のものである、4-メチルペンテン-1含量85モル%以上の、結晶性で、少なくとも1種の他の $\alpha$ -オレフィンモノマーとの共重合体を含むものが好ましい。更に、これらの重合体及び共重合体は、相互に自由な割合で混合して用いることもできる。また、前述のIPP、PB-1、または他の公知の樹脂を50重量%を超えない範囲で混合して用いても良い。この量は、40重量%を超えない量であることが好ましく、更に30重量%を超えない量であることがより好ましい。

【0085】本発明の通流体性微多孔性フィルムの製造時に用いる補助層(S層)における、上記の各成分の好ましい組合せとしては、①(E1)と(E2)、②(E2)と(E3)及び、③(E1)と(E2)と(E3)を主体とする混合組成が挙げられる。

【0086】各成分の混合量の好ましい範囲は以下の通りである。

- ①  $0.05 \leq E2 / (E1 + E2) \leq 0.90$ 、
- ②  $0.30 \leq E2 / (E2 + E3) \leq 0.90$ 、
- ③  $0.05 \leq E2 / (E1 + E2) \leq 0.90$  かつ  $0.05 \leq E3 / (E1 + E2) \leq 2.0$

【0087】軟質成分(E2)の混合量が少ない場合は、各①、②、③の場合とも混合物としての、相乗効果を発揮し難くなり、例えば、S層による延伸性向上効果が低下する。また(E2)の混合量が多すぎても、フィルムが軟質化しすぎ、M層に十分に延伸配向を付与できない。成分(E2)を好ましい重量の範囲から選択することにより、①、②、③の場合とも混合物としての相乗効果が大きくなり、諸特性が向上し、例えばフィルムの強度、延伸性等が段階を追って向上する。

【0088】以上の各混合組成組合せのうち、特に好ましい組合せは、③の(E1)と(E2)と(E3)を主体とするものである。この場合、成分(E3)は、混合組成の押し出し・延伸性を他の成分と相乗的に改良する効果が大きい。3成分の内、成分(E1)と成分(E3)のみの混合の場合は、通常混合性、相溶性があまり良くなく、前述の相乗効果も期待し難いが、成分(E2)を加えると、それらの欠点を著しく改善し、自身層の冷間延伸性、他層への同延伸補助効果をも良くする場合が多い。

【0089】また、S層としては、上記①~③の混合重合体が少なくとも50重量%、好ましくは80重量%以上になるよう諸特性を害しない範囲でさらに他の公知の樹脂を加えた層として用いても良い。このS層は、それ自体のドローダウン性及び延伸性がよいばかりでなく、多層にしたときに発揮する、M層に格段の(M層単独では不均一化、破断してしまうような)高ドローダウン性、(タテ、横方向に厚みムラのない)高均一性を発揮し、更に原反パンク、延伸パンクをも防ぎ、M層の延伸性及び延伸による開孔性を大幅に改良する効果がある。

【0090】また、延伸中に該前駆層にネッキングが発生するのを防ぐ効果もある。さらに、共延伸中は適度な層間密着性があり、両層を構成する樹脂の差による延伸歪(それぞれ単層では延伸条件が異なるために発生する歪)を生じさせることなく、逆に全体として延伸最適条件が広がり、全体としてより安定化する相乗効果を発揮する。その結果、全層としての延伸特性が良くなり、より少ない開口材の使用量でよく、該開口材の特に小さい分散状態でも有効に開口し通流体性化させることが出来る上、得られる微多孔フィルムの均一性、孔径制御及びその分布、空孔率等がよくなる。そして、特に最終的に微多孔フィルムとして使用するM層の延伸により強度が著しく改良される。

【0091】M層単独で延伸する場合は、不均一な延伸で面積延伸倍率で2倍までしかいかならないような条件下でも、S層と積層することによりより高倍率まで均一延伸が可能となり、且つM層単独では全く延伸出来ない(例えば、破れて)低温条件(10~30℃)でも延伸可能(特に、同時2軸延伸)になる。又その相乗効果として驚くべきことには、開口材の量を通常の単層延伸の場合では全く開口しない少ない量(例えば、数VOL%)に

しても、又開口し難い種類の添加材であっても、微少で均一な通流体性を発揮出来る開口が得られる。そのため従来達成されていなかった2軸の冷間延伸領域で通流体性微多孔フィルムを得ることが可能となり、又高配向により強度を保ったまま、孔径をコントロールして、空孔率等を増大させることも出来るようになった。

【0092】M層との剥離性または同時に延伸中の密着性を高めるために、S層を構成する熱可塑性樹脂(E)には、M層との界面までブリード可能な添加剤を含有させることが好ましい。このような添加剤の例としては、非イオン系の界面活性剤、例えば、脂肪酸と多価アルコールとのエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、または、高級アルコール、各脂肪酸アמיד類、ワックス類、フッ素系・シリコン系の添加剤、その他特殊な機能を有する個々の目的に合致したものが挙げられる。

【0093】これらのなかで好ましいのは、少なくとも50℃で液状の成分が主体のものである。さらに好ましくは、M層とS層を共押出して延伸した後、すばやくM層との界面にブリードするものであり、両層の間に適度な密着性を保ちつつ、目的の共延伸及び両層の剥離が容易に出来、又同時に静電気の発生防止及び機能層の保護対策も行うことができる。また、これにより、エージングすることなく、オンラインでも高速で破損することなく、厚肉のフィルムはもとより極薄状(例えば、1~10μm)の該微多孔フィルムでも剥離して巻き取ることが可能となる。

【0094】なお、ブリード可能な添加剤を場合により、M層に或いは両層に適用してもよい。これら添加剤の添加量は通常、0.2~5重量%であることが好ましく、0.2重量%未満では、剥離が容易になる効果等が十分に得られず、また、この量が5重量%を超えると両層の間に適度な密着性が保たれず、延伸中に層間がずれて剥離する。

【0095】M層とS層とを合わせた好ましい全体の層構成としては、M層/S層、M層/S層/M層、S層/M層/S層、M層/S層/M層/S層、M層/S層/M層/S層/M層等が挙げられる。生産性の面から複数のM層を含む層構成が望ましい。

【0096】また、先述したように、各M層及びS層はそれぞれ多層構造であってもよく、特に微多孔フィルムの高性能化、高品質化を優先する場合好ましいのは、S層/M1層/M2層、S層/M1層/M2層/S層、S層/M1層/M2層/M1層、S層/M1層/M2層/M1層/S層、M1層/M2層/M1層/S層/M1層/M2層/M1層等である。

【0097】M層とS層を合わせた延伸前の全層の厚みは、好ましくは、5~1000μmで、より好ましくは、10~700μmである。この厚みの下限は、M層中の結晶サイズやM層中に含まれるB成分の分散径により決定

され、この厚みの上限は、押出し、流動配向を付与した後の急冷時、あるいは延伸中の加熱及び/または冷却時の温度ムラにより決定される。

【0098】S層の全層厚みに対する比率は、10~90%、好ましくは20~80%、より好ましくは30~70%である。上記範囲では、S層の(冷間)延伸力で、機能層それ自体の単独では冷間延伸が出来なく、従って開口を達成することのできない樹脂層にも強力でしかも均一に延伸力(低温、高倍率領域に)を与え、該層の延伸開口を、特に安定に(フィルムの破れ、サージングなしに)達成でき、その結果、本発明の相乗効果(高強度化、低延伸倍率でも、安定に開口、使用開口材の種類の拡大、該使用量の縮小化等)を発揮することができる。

【0099】また、高温延伸域でも同様な効果が認められる。その比は、M層の構成により最適になるように決定すれば良い。例えば、M層が冷間延伸により開口せしめ難い組成層を含む場合は、全体層の内、該S層比率の下限は比較的高く、逆に目的の孔構造に開口せしめやすい組成の該層を含む場合は、加工上低い該S層の比率レベルで良い。

【0100】本発明では、好ましくは、少なくとも1層のM層を構成する熱可塑性樹脂を主成分とする組成物と、更に、少なくとも1層のS層を構成する熱可塑性樹脂を主成分とする組成物とを、それぞれ別々の押出機で熱可塑性溶解し、多層ダイより共押出後、伝熱媒体により急冷固化させ十分均一なチューブまたはシート状原反にする。共押出の方法としては、多層のT-ダイ法、多層の環状ダイ法があるが、後者の方法の方が原反効率の良さ、流動配向の均一性等の点で好ましい。

【0101】次いで、M層とS層とからなる原反は、15℃以上、M層を構成する前述の熱可塑性樹脂(A)のVSP+50℃以下の温度条件で少なくとも1方向に面積倍率で1.1倍以上50倍以下に延伸し、微多孔または前駆状態を形成させる。延伸時にS層が存在することによって開口作用及び高配向が均一にM層に付与され、M層中の異なる2相、例えば熱可塑性樹脂(A)の結晶核とその周りのドメインの間、あるいは熱可塑性樹脂(A)と物質(B)の間に微細な剥離が生じ、これが均一な微多孔のもととなる。従って局部的に開口し、強度(引っ張り、引き裂きの)が低くなった部分が更に不均一化して行くことは少ない。

【0102】延伸温度は15℃以上、かつ、該熱可塑性樹脂(A)のVSPに50℃を加えた温度以下の範囲にしなければ、延伸ムラが発生するか、あるいは開口しないといった問題が発生する。延伸倍率が上記の範囲外、例えば、1.1倍未満であると、M層が均一に開口しないか、あるいは全く開口しない。また、延伸倍率が50倍を超えると原反が安定に延伸できず、時には破断してしまうといった現象が発生する。延伸方向はM層の組成な

らびに微多孔フィルムに要求される特性により決定され、一軸でも二軸でもかまわないが後者の方が好ましい。

【0103】延伸の方法は、ロール延伸法、テンターフレーム法、(ダブルバブル、トリプルバブル等のマルチバブルプロセスを含む)チューブラー法等の各種方法が用いられるが、次の理由からチューブラー法が好ましく、更にこれにS層を少なくとも一層配するのがより好ましい。

- 1) 先述したように原反をチューブ状で作製するのが好ましい。
- 2) 得られる微多孔フィルムの厚み方向、幅方向、長さ方向における均一性、高流動配向を付与した結果開孔が容易になる。
- 3) 開孔サイズや孔分布の均一性がよい。
- 4) 延伸時のチャック部やネックインによる製品のロスがない。
- 5) 孔の開いていないS層が存在するためエア漏れの心配がない。
- 6) S層がM層の傷、汚染(菌、汚れ、他)を保護する。

【0104】延伸条件は、(1)延伸の際、より確実に微多孔を形成させる、(2)得られる微多孔フィルムの微孔特性を使用される用途に合わせる、(3)寸法安定性を付与する、(4)タテ、ヨコの延伸度合いを交換・移動する等の目的で、多段階に分けて行うことができる。又15℃以上であって、M層を構成する該樹脂(A)のVSPに50℃を加えた温度以下の温度で、合計面積倍率が1.1倍以上50倍以下であればよいが、各段における延伸開始部の温度差が少なくとも5℃以上であることが好ましい。又多段の後段程、該延伸開始温度を少なくとも5℃程度高くするのが好ましい。

【0105】同様に、延伸開始部と延伸終了部の温度差が5℃以上の条件下で延伸すると都合がよい。なお、ここでいう延伸温度とは、延伸開始部の温度のことをいう。また、寸法安定性を特に重要視する場合は、最終延伸段の温度を高めにしてヒートセット効果を付与しても、または次工程としてヒートセット工程を加えてもよい。

【0106】さらに、延伸前に、M層とS層からなる積層原反の延伸性、M層の延伸開孔性を高め、微多孔フィルムの強度、耐熱性、寸法安定性を向上させる目的で、延伸前、又は延伸後にM層、S層に2~15Mrad、好ましくは2.5~10Mradの高エネルギー線によって、架橋処理を行うことができる。この方法としては、電離性放射線、例えば電子線、放射性同位元素から放射されるβ線、γ線を照射する方法、またはベンゾフェノンやパーオキサイド等の増感剤をあらかじめM層に混合しておき、紫外線照射を行う方法等が挙げられるが、工業的には高エネルギー電子線を使用するのが好ま

しい。

【0107】また、多層状のM層の所定層の架橋度合いを、目的により樹脂の種類、分子量の制御、(架橋を促進または抑制する)添加剤等を利用することができる。エネルギー線の透過深度を制御することによりコントロール(例えば、表層の架橋密度を高くする、中間層の架橋密度を下げる、または実質的にゲル分率が測定できない程度の弱い架橋を行う等)してもよい。さらにこれらの架橋処理をS層にも適用し、相乗効果を得てもよい。

【0108】上記の積層後延伸されたM層とS層の延伸積層体からS層を剥離することにより、少なくとも1枚の微多孔フィルムが得られる。この微多孔フィルムの厚みは、好ましくは1~150μ程度、より好ましくは5~100μ程度である。該延伸積層体は延伸歪を内蔵することがあり、その除去のために、延伸後に該延伸積層体を緊張状態あるいは緩和状態(収縮させる)に保ち、所定温度、通常は延伸温度(複数段階延伸した場合はその最高温度)の前後近くの温度で加熱することにより安定化できる。

【0109】また、場合により最後に多少の(自由方向の)一軸延伸を加え配向移動処理を行ってもよい。この歪除去のための加熱時間は、温度、該積層体に残存する歪量等に応じて設定するが、通常約5秒間から2分間である。必要に応じて、この熱処理を剥離後の微多孔フィルムに対して行ってもよい。また、剥離により該延伸積層体から除去されたS層は、リサイクルしてS層の少なくとも一部に、または場合によりM層に混合して使用してもよい。

【0110】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0111】なお、①実施例中に示される透気度はASTM D-726(B)法に基づいて測定したガーレー値(秒 100cc)で25ミクロンに換算した値である。

②結晶融点は、原料樹脂をそれぞれの最適温度でアニール処理し、平衡状態としたものを、DSC法にて10℃/分のスキャンスピードで測定した値を示す。

③多孔度は、所定のフィルムを、10cm×10cmのサイズに切り取り、平均厚みを厚み計で測定し、サンプルの体積を求め、次に該サンプルの重量を測定し、この重量を使用樹脂組成物の平均密度で換算した該樹脂体積分を求め、(1-サンプルの樹脂分体積/サンプル体積)で換算し求めた値を用いる。

【0112】④ビカット軟化点(VSPと略す)は、ASTM-D1525(荷重1Kgで2℃/分の昇温スピードで測定)に準じて測定した値を用いる。

⑤10%収縮温度は、フィルムサンプルを10cm×10cmに切り取り、接着しないようにタルク等の粉末を

まぶし、所定の温度に加熱したエアーオープン式恒温槽に、水平に入れ自由に収縮する状態で10分間処理した後、フィルムの収縮量縦、横の平均値を求め、各温度での収縮測定値をグラフ化し、10%収縮した温度で表すものとする。

【0113】(実施例中で使用した樹脂、及び他の原材料)

1) 基材の熱可塑性樹脂(A) [α-オレフィンと一酸化炭素の共重合樹脂]

(A-1): エチレン(一部プロピレン)58モル%に一酸化炭素42モル%を共重合した(結晶融点: 212℃、メルトフローインデックス(240℃-5kgの荷重で測定): 7、VSP: 190℃、SP値: 11、

1) 共重合樹脂。

(A-2): エチレン(一部プロピレン、オクテン-1)62モル%に一酸化炭素38モル%共重合した(結晶融点: 185℃、メルトフローレート(上記と同条件): 18、VSP: 165℃、SP値: 11.0)共重合樹脂。

【0114】(A-3): 上述A-1 65wt%に、結晶性ポリプロピレン(PP-1と略す、密度0.90g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 6、結晶融点: 160℃、VSP: 143℃、SP値: 7.6)を35wt%、2軸混練り機で混練りしてペレタイズした組成物。

(A-4): A-2 80wt%に、高密度ポリエチレン(HDPE-1と略す、密度0.963g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 1.2、VSP: 120℃、結晶融点: 133℃、SP値: 8.1)20wt%を(A-3)と同様に混合した組成物。

【0115】2) 基材の熱可塑性樹脂(B) [結晶性ポリオレフィン系樹脂]

(B-1): 高密度ポリエチレン(HDPE-1と略す、密度0.963g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 1.2、VSP: 120℃、結晶融点: 133℃、SP値: 8.1)

(B-2): 結晶性ポリプロピレン(PP-1と略す、密度0.91g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 2.3、結晶融点: 163℃、VSP: 148℃、SP値: 7.6)

【0116】(B-3): ポリブテン-1(PB-1と略す、密度0.906g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 1.0、結晶融点123℃、VSP: 106℃、SP値: 8.3)

(B-4): ポリ4-メチルペンテン-1系共重合樹脂(PMP-1と略す、密度0.88g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート: 4.0、結晶融点: 177℃、VSP: 158℃、SP値: 7.3)

(B-5): 低密度ポリエチレン(LL1と略す、密度0.923g/cm<sup>3</sup>、MI0.8、結晶融点118℃、VSP100℃、SP値: 7.8)

【0117】3) 不活性な有機液状物質(C) [基材樹脂と相分離後に抽出する物質]

(C-1): ミネラルオイル(MO-1: パラフィン系で、B型粘度計での粘度が50℃で30センチポイズ: 以後同条件で、CPSと略す、SP値: 8.2)

(C-2): ジオクチルフタレート(上記同粘度が15CPSのもの、SP値: 7.9)

【0118】4) 延伸開口性物質(D) [基材樹脂に混合分散し延伸時に開口させるもの]

(D1-1): ポリフェニレンエーテル(PPE: 密度1.06g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート15、曲げ弾性率250kg/mm<sup>2</sup>、SP値9.6)

(D1-2): スチレン-ブチルアクリレート共重合体(SBA: 密度1.05g/cm<sup>3</sup>、VSP82℃、曲げ弾性率185kg/mm<sup>2</sup>、SP値8.9)

(D2-1): ポリブテン-1(PB-1: 密度0.907g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート1.0、曲げ弾性率65kg/mm<sup>2</sup>、結晶化度46%、SP値8.3)

(D3-1): ジメチルシリコンオイル(SO-1: 粘度10CPS、SP値5.7)

【0119】(D4-1): 流動パラフィン(PA-1: 粘度13CPS、SP値8.4)

(D4-2): 水添石油樹脂(PR-1: VSP130℃、粘度(200℃)800CPS、SP値: 8.3)

(D5-1): 架橋シリコン粉末(CSP-1: 平均粒径0.5μm)

(D5-2): 球状シリカ(SFC-1: 平均粒径0.35μm)

【0120】5) 補助層(S)

(S1): エチレンを3重量%共重合したポリプロピレン(PP1: 密度0.90g/cm<sup>3</sup>、VSP143℃、結晶融点152℃、MFR1.5)75重量%と、プロピレンを2重量%共重合したポリブテン1(PB1: 密度0.90g/cm<sup>3</sup>、VSP98℃、MFR2.0)10重量%に、水添飽和炭化水素系樹脂(H1: 共重合成分に環状部分を有する通称水添石油樹脂と呼ばれているもので、環球法軟化点が150℃のもの)15重量%を混練りした組成物。

【0121】(S2): エチレンを3重量%共重合したポリブテン1(PB2: 密度0.90g/cm<sup>3</sup>、VSP90℃、MFR2.0)70重量%に、水添飽和炭化水素系樹脂(H2: 共重合成分に環状部分を有する通称水添石油樹脂と呼ばれているもので、環球法軟化点が140℃のもの)10重量%と、シングルサイト系触媒で重合したポリプロピレン(PP2: 密度0.90g/cm<sup>3</sup>、VSP135℃、結晶融点143℃、MFR1.5)20重量%を混練りした組成物。

【0122】(S3): 成分E1のシングルサイト系触媒を用いエチレンにオクテン1を5モル%共重合したLLDPE(LL1: 密度0.915g/cm<sup>3</sup>、VSP



91℃、MI 1.5、結晶融点95℃、DSC法による結晶化度50%) 70重量%と、成分E2の $\alpha$ オレフィンにプロピレンを14モル%共重合した $\alpha$ オレフィンエラストマー(密度0.88g/cm<sup>3</sup>、VSP45℃、MI 0.4) 15重量%と、成分E3の前述PP1 15重量%を混練りした組成物。

#### 【0123】

##### 【実施例】実施例1～5

表1に記載の基材樹脂(A)及び延伸開口性物質(D)の組成物を所定の割合にあらかじめ2軸混練り押し出し機で混練りし、ペレタイズしておき、内部層(M層)と補助層と外部層(S層)の配置が、S/M/Sの3層となるように、2台の40mm径(L/D=37)の押出機で、それぞれ可塑化混練し(但しS層用の押し出し機はスクリュウ途中の混練り部に相当するシリンダー部から添加剤として使用樹脂の割合に対し2wt%のジグリセリンモノラウレートを押入混練りし)、2種3層の環状ダイより共押し出し(厚み比:S層/M層/S層=0.5/1/0.5)し、実施例1、2、3、4、5のS層として、順にS1、S1、S2、S2、S3を選定し、ダイス先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節し、ドロー比(DDR)12の条件で、原反を安定に得た。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
M層の基材樹脂(A) VOL%	A-1 97	A-2 90	A-3 90	A-4 88	A-1 96
M層の開口性物質(D) VOL%	D5-1 3	D1-1 10	D4-2 10	D1-2 12	D5-2 4
多孔度(%)	56	60	68	48	45
透気度(秒/100cc)	120	20	170	255	146
耐熱性(℃)(10%収縮温度)	158	142	148	137	160

#### 【0127】実施例6～10

表2に記載した各基材樹脂(A)、(B)、及び延伸開口性物質(D)との組成物を所定の割合にそれぞれあらかじめ2軸混練り押し出し機で混練りしペレタイズしておいた。内部層(MA、MB層)と補助層の外部層(S層:S1処方を採用)の層配置がS/MA/MB/MA/Sの5層となるように、それぞれ3台の40mm径(L/D=37)の押出機で可塑化混練し(但しS層用の押し出し機はスクリュウ途中の混練り部に相当するシリンダー部から添加剤として使用樹脂の割合に対し2wt%のジグリセリンモノラウレートと1wt%のステアリン酸アミドを押入混練りし)、3種5層の環状ダイより共押し出し(それぞれの厚み比がS層/MA層/MB層/MA層/S層=1.0/0.5/1/0.5/1.0となるようにし)し、ダイス先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節し、ドロー比(DDR)10の条件で、原反を安定に得た。

【0124】この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により82℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させて機械方向の延伸倍率が3.5倍、横方向の延伸倍率が3倍になるように延伸し、次いでもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により115℃に加熱し、機械方向の延伸倍率が2倍、横方向の延伸倍率が2.0倍になるように再延伸し、さらにもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して、チューブ状にして周方向より熱風により120℃に加熱してタテ方向に5%、ヨコ方向に5%収縮させながら30秒間ヒートセットした。

【0125】最後に両端をスリットしながら、延伸されたM層をS層から剥離することにより目的の通流体性微多孔フィルム(厚み24 $\mu$ m)を得た。これらの特性を表1に記載する。これらは剥離時には静電気の発生もなく、オフラインでの高速剥離性(100m/分)もよかった。更に、各工程中でも適度な密着性があり、剥離してバラバラになることもなかった。

#### 【0126】

##### 【表1】

1.0となるようにし)し、ダイス先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節し、ドロー比(DDR)10の条件で、原反を安定に得た。

【0128】この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により92℃に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させて機械方向の延伸倍率が4.5倍、横方向の延伸倍率が4倍になるように延伸し、さらにもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して、同様にチューブ状にして周方向より熱風により115℃に加熱してタテ方向に4%、ヨコ方向に5%収縮させながら20秒間ヒートセットした。

【0129】最後に両端をスリットしながら、延伸された多層フィルムから、S層から剥離することにより目的

の通流体性微多孔フィルム（厚み $24\mu$ ）を得た。これらの特性を表2に記載する。これらの剥離時には、MA層とMB層間が剥離することもなく表層のみがスムーズに剥離した、又静電気の発生もなく、オフラインでの高速剥離性（200m/分）もよかった。更に、各工程中

でも適度な密着性があり、剥離してバラバラになることもなかった。

【0130】

【表2】

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
MA層の基材樹脂 (A) VOL%	A-1 95	A-2 90	A-3 90	A-1 94	A-1 96
MA層の開口性物質 (D) VOL%	D5-1/ D4-1 4/1	D4-2/ D2-1 8/2	D1-1 10	D5-1 6	D5-2 4
MB層の基材樹脂 (B) VOL%	B-2 92	B-1 95	B-3/ B-4 55/41	B-5/ B-2 60/35	B-3/ A-2 51/37
MB層の開口性物質 (D) VOL%	D1-1 8	D5-1 5	D5-2 4	D5-1/ D3-1 4/1	D5-1/ D4-2 4/8
多孔度 (%)	56	60	68	48	45
透気度 (秒/100cc)	120	20	170	255	146
耐熱性 (°C) (10%収縮温度)	158	142	148	137	160
電池安全温度 (°C) (遮断/短絡温度差)	80	60	85	120	91
電流遮断温度 (°C) (抵抗増大温度)	140	135	125	100	129

#### 【0131】実施例11、12

基材樹脂(A)として前述のA-2を55体積%、及び抽出可能な有機液状物質(C)として前述C-1、C-2が40、60(体積%)の混合比のものを、45体積% 2軸混練り押し出し機で混練りし、内部層(M層)として、次に補助層の外部層(S層)としてS1処方を選定し、層配置それぞれが、S/M/Sの3層となるように、それぞれ2台の押出機で可塑性混練りし、2種3層の環状ダイより共押し出し(厚み比:S層/M層/S層=0.2/1/0.2)し(実施例11)、又上記に加えて、更にB-1を50体積%、C-1を50体積%混練りし、S/MA/MB/MA/Sの5層となる様に、3種5層の環状ダイより共押し出し(厚み比順に:0.2/0.5/1.0/0.5/0.2)し(実施例12)、ダイス先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節し、ドロー比(DDR)8の条件で、急冷し樹脂成分を相分離させて原反を安定に得た。

【0132】この原反を、2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により82°Cに加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させて機械方向の延伸倍率が3.5倍、横方向の延伸倍率が3倍になるように延伸し、同様に2組のニップロール間で、次いでもう一組の2対の送りニ

ップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により95°Cに加熱し、機械方向の延伸倍率が2倍、横方向の延伸倍率が1.5倍になるように再延伸し、さらにもう一組の2対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して、チューブ状にして周方向より熱風により100°Cに加熱してタテ方向に5%、ヨコ方向に5%収縮させながら30秒間ヒートセットした。

【0133】最後に両端をスリットしながら、延伸されたM層をS層から剥離し、抽出槽(溶媒1、1、1-トリクロロエタン)で前述のCを抽出し、乾燥することにより目的の通流体性微多孔フィルム(厚み $23\mu$ )を得た。これらの特性は、実施例11は、多孔度54%、透気度300(sec/100cc)、10%収縮温度165°Cであった。

【0134】又実施例12は、多孔度57%、透気度158(sec/100cc)、10%収縮温度165°C、前述の電池安全性(温度差)は55°C、電流遮断温度は133°Cであった。これらはいずれも剥離時には切れることも、静電気の発生もなく、オフラインでの高速剥離性(100m/分)もよかった。更に、各工程中でも適度な密着性があり、剥離してバラバラになることもなかった。

【0135】実施例13

実施例 12 と同様な方法で、押し出し機に、中空ホローファイバー用のクロスヘッド型小型 2 種 2 層の環状ダイを装備し、S、M 層の処方を利用し、S (外) 側 / M (内側) の比が、1 / 20 の 2 層状で押し出し、ドロー比 13 で急冷し、M 層を均一に相分離させ、原 (反) 糸を得た。次にニップロール間の延伸方法で、65℃に加熱し機械方向の延伸倍率が 7.5 倍に延伸し、次の工程で、100℃に加熱し、機械方向に 5% ゆるめ 20 秒間ヒートセットした。さらに S (表) 層を連続的に剥離し、抽出し多孔状のチューブを得た。

【0136】外径 2.5mm、内径 1.5mm、多孔度 47% で、透気度が 1300 sec / 100 cc、10% 収縮温度が 178℃、透水性 (フラックス) が 100 cc / cm<sup>2</sup> · Hr · atm、バブルポイント (水中で、空気により順次加圧してゆき、孔から空気の気泡が出だす瞬間の圧力をいう) が 2.6 kg / cm<sup>2</sup> の特性を有する分離用ホローファイバーであった。

#### 【0137】実施例 14

A-1 を 87 体積% と延伸開口性物質 (D) として D1-1 を 5 体積%、D3-1 を 1 体積%、D5-1 を 1 体積%、その他の添加剤としてエルカ酸アמידを 1 体積%、B-3 を 5 体積% を、2 軸混練り押し出し機で混練りし、内部層 (M 層) 及び補助層の外部層 (S 層) として S3 処方を選定し、層配置が S / M / S の 3 層となるように、それぞれ 2 台の押出機で可塑化混練し、2 種 3 層の環状ダイより共押し出し (厚み比: S 層 / M 層 / S

層 = 2 / 1 / 2) した後、ダイス先端と水の均一に出る水冷リングの間の距離を調節し、ドロー比 (DDR) 8 の条件で、急冷し原反を安定に得た。

【0138】この原反を、2 対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により 55℃ に加熱し、そのまま内部に空気を入れ、整流接触ガイドを用いて連続的に膨張させて機械方向の延伸倍率が 4.5 倍、横方向の延伸倍率が 4 倍になるように延伸し、次いでもう一組の 2 対の送りニップロールと引取りニップロールの間に通して熱風により 75℃ に加熱し、機械方向の延伸倍率が 2 倍、横方向の延伸倍率が 1.5 倍になるように再延伸し、2 組のニップロール間でフラット状でヒートセットし、最後に両端をスリットしながら、延伸された M 層を S 層から剥離し、目的の通流体性微多孔フィルム (厚み 5 μ) を得た。

【0139】これらの特性は、多孔度 50%、透気度 100 (sec / 100 cc)、10% 収縮温度 175℃ であった。又剥離時には静電気の発生もなく、オフラインでの高速剥離性 (100m / 分) もよかった。更に、各工程中でも適度な密着性があり、剥離してバラバラになることもなかった。

#### 【0140】

【発明の効果】本発明には耐熱性があり、高強度で高性能な上、薄膜化と生産性に優れた電池用セパレーターや分離膜等多くの用途に有用な通流体性微多孔フィルムとその製造方法を提供したという効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード (参考)
C08J 9/28	CES	C08J 9/28	CES 5H021
C08K 13/04		C08K 13/04	
C08L 23/00		C08L 23/00	
H01M 2/16		H01M 2/16	P
// B29K 23:00			
105:04			
B29L 7:00			
9:00			
31:14			
31:34			

F ターム(参考) 4D006 GA07 MA06 MA22 MA31 MA40  
MB15 MB20 MC22X MC23X  
MC44X MCS1 MCS3 MCS7  
MC88 MCS9 NA35 NA36 PCS0  
4F071 AA14 AF08 AF45 AG29 AH02  
AH04 BA01 BB07 BC01 BC17  
4F074 AA02 AA09 AA16 AA17 AA24  
AA26 AA27 AA32 AA48 AA90  
AC02 AC17 AC19 AC24 AC34  
AC36 AD11 AD16 CA02 CB33  
CC02Y CC22X CC29Y CC32X  
CC32Y DA02 DA10 DA43  
4F100 AK01B AK03A AK03B AK03J  
AK56A AK56J BA02 BA10A  
BA10B BA15 BA16 DJ01A  
EH202 EJ373 EJ502 EJ513  
EJ912 GB41 GB90 JA03A  
JA04A JA06A JA20A JB16B  
JD02A JJ03 JK01 JL02  
JL04 YY00A  
4J002 AB013 AE032 AE052 AF022  
BA002 BB041 BB141 BB172  
BC033 BG053 BL012 CP033  
DA017 DA027 DA037 DE077  
DE107 DE137 DE147 DE237  
DJ007 DJ017 DJ037 DL007  
EH146 EW046 FA083 FD013  
FD017 GD05  
5H021 BB01 BB02 BB05 BB13 BB19  
CC00 CC04 EE04 EE15 EE21  
EE31 HH00 HH01 HH02 HH03  
HH06 HH07